

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 817 472

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

00 15842

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.12.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.06.02 Bulletin 02/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : TERRANOVA ERIC et SABELLE STE-
PHANE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION A BASE DE 1-(4-AMINOPHENYL)PYRROLIDINES
SUBSTITUEES AU MOINS EN POSITION 2 ET 3 ET PROCEDE DE TEINTURE DE MISE EN OEUVRE.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition pour la tein-
ture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des
fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, com-
prenant à titre de base d'oxydation une 1-(4-aminophényl)
pyrrolidine substituée au moins en positions 2 et 3.

L'invention a aussi pour objet le procédé de teinture
d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre ces
compositions.

FR 2 817 472 - A1



**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION A BASE DE 1-(4-AMINOPHENYL)PYRROLIDINES SUBSTITUEES AU MOINS EN POSITION 2 ET 3, ET
PROCEDE DE TEINTURE DE MISE EN OEUVRE**

5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant à titre de base d'oxydation une 1-(4-aminophényl)pyrrolidine substituée au moins en positions 2 et 3.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines, des dérivés de pyridine, des
15 dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés de 5,6-dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-diamines aromatiques, les méta-aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des
25 dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés d'indole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs,
30 permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité
35 souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également
5 présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylènediamine, la paratoluène diamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec
10 des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

Cependant, Il existe un besoin de découvrir de nouvelles base d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylènediamine et la paratoluène diamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellente propriétés d'intensité de couleur, de
15 variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet GB 2 239 265, d'utiliser de la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine ou bien encore de la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine comme des remplaçants potentiels de la
20 paraphénylènediamine et de paratoluylènediamine. Il en est de même pour les 2-(hydroxyalcoxy) paraphénylènediamines (voir notamment le brevet US 5 538 516).

Cependant, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine et le 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine présentent l'inconvénient de conduire à une variété de nuances
25 moins large et de conférer moins d'intensité de couleur, moins d'uniformité aux cheveux que la para-phénylènediamine et le 4-amino-2-méthylaniline. Il en est de même pour les 2-(hydroxyalcoxy)-paraphénylène diamine qui confèrent aux cheveux des couleurs qui évoluent et changent au cours du temps.

Par ailleurs, Il est connu dans la littérature (R.L. Bent et coll. , J.A.C.S. 73, 3100, 1951) que les dérivés de 4-paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle non aromatique à 6 ou 7 chaînons carbonés ou hétérocycliques sont moins oxydables que les dérivés de 4- paraphénylènediamines dont un des atomes d'azote est substitué par deux substituants dissymétriques, qui sont eux mêmes moins oxydables que
35 les dérivés de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est substitué par deux substituants symétriques.

Il est également mentionné dans le même article que le dérivé de paraphénylènediamine dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle non aromatique à 5 chaînons carbonés est plus oxydable que chacun des dérivés cités ci dessus. Cette classe particulière de dérivés de N-(4-aminophényl)-pyrrolidine permet donc d'obtenir des réactions de condensation avec des coupleurs en milieu oxydant dont la cinétique se trouve être accélérée par rapport aux dérivés de paraphénylènediamine cités ci-dessus.

Cependant, les bases d'oxydation qui sont trop oxydables et qui réagissent avec des coupleurs selon des vitesses de réaction accélérées, conduisent généralement à la formation des colorants à l'extérieur de la fibre kératinique. Les intensités, les ténacités et l'uniformité des colorations ainsi obtenues sur les cheveux sont généralement insuffisantes.

Toutefois, le brevet US 5,851,237 propose l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique afin de remplacer la paraphénylènediamine. A ce titre, le même brevet propose très préférentiellement l'utilisation de la 1-(4-aminophényl)pyrrolidine comme substitut de la paraphénylènediamine.

Or, il est connu dans la littérature que le 1-(4-aminophényl)pyrrolidine possède une activité fortement allergène (R.L. Bent et coll. , J.A.C.S. 73, 3100, 1951).

Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy afin de remplacer la paraphénylènediamine. Comme composés préférés, ledit brevet propose le N-(4-aminophényl)-2-(hydroxyméthyl)-pyrrolidine substitué par un atome d'hydrogène ou un radical méthyle en position 3. Cependant, il est clairement établi que ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou avec la paratoluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

La demande de brevet JP 11158048 propose des compositions de coloration capillaires offrant de bonnes propriétés d'étalement, de facilité d'application et de tenue au shampoing. Ces compositions contiennent au moins un composé choisi parmi des dérivés de 4-aminoaniline éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est compris dans un cycle de 5 à 7 chaînons carbonés, ou, au moins un

composé choisi parmi des dérivés de 4-aminoaniline éventuellement substitués sur le noyau benzénique et dont un des atomes d'azote est substitué par un radical Z_1 et un radical Z_2 , Z_1 étant un groupe alkyle, aryle ou hétérocycle, et Z_2 étant un radical $-(CH_2-CH_2-O)-Z_3$ où Z_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, aryle ou hétérocycle.

En terme de pouvoir colorant, de facilité d'application, d'uniformité de teinte et de tenue au shampoing, cette demande de brevet met en évidence que les dérivés préférés N-(3-isopropoxy-4-aminophényl)-2,5-diméthylpyrrolidine, 1-(3-méthyl 4-Amino-phényl) 2,5-dihydroxyéthyl-pyrrolidine, N-(3-méthyl-4-aminophényl)-3-(2-hydroxyéthoxy)pyrrolidine, et N-(3-méthyl-4-aminophényl)-2-méthyl-4-hydroxypyrrolidine se comportent comme des bases d'oxydation équivalentes aux dérivés de paraphénylènediamine dont l'atome d'azote est compris dans un cycle à 6 chaînons pipéridinique fonctionnalisé.

Or, il est connu que lorsque l'un des atomes d'azote des dérivés de paraphénylènediamine est compris dans un cycle à 6 chaînons, notamment pipéridinique, l'énergie d'activation pour conduire à la forme oxydée quinonimine correspondante est parmi les plus élevée de la série des paraphénylènediamine N,N-disubstituées. Par conséquent, les réactions de condensation oxydative de telles bases avec ou sans coupleurs sont cinétiquement et énergétiquement défavorisées et les compositions tinctoriales contenant de telles bases d'oxydation confèrent aux cheveux des propriétés insuffisantes au niveau de l'intensité et de l'uniformité de la couleur comparativement à celles contenant de la para-phénylènediamine ou de la paratoluènediamine.

25

Il en résulte que les compositions contenant des dérivés de paraphénylènediamine ayant un atome d'azote compris dans un cycle pyrrolidinique fonctionnalisé tels que décrit dans la demande de brevet JP 11158048 ne permettent pas de conférer aux cheveux des résultats tinctoriaux équivalents à ceux obtenus avec la para-phénylènediamine ou la paratoluènediamine.

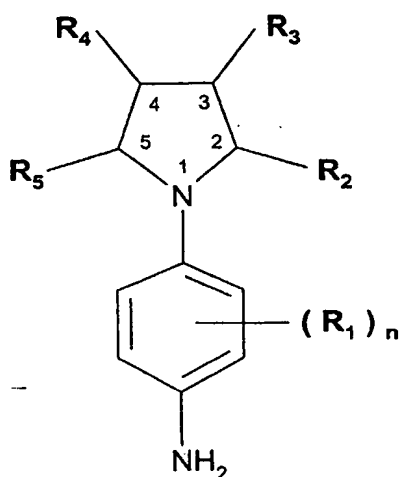
30

Il est donc clair qu'il existe un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

35

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure.

- Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture,
- au moins une base d'oxydation choisie parmi les composés de formule (I) suivante, et ou leurs sels d'addition avec un acide



10

dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'halogène ; une chaîne carbonée en C₁-C₇, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant être sous forme de cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupe SO₂ ou par un atome d'halogène, le radical R₁ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R₃ et R₄ représentent, indépendamment l'un de l'autre un radical hydroxy ; un radical amino ; une chaîne carbonée en C₁-C₄ saturée ou insaturée ; un radical -OR₆ dans lequel R₆ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂ ; un radical -NR₇R₈ dans lequel R₇ et R₈ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂,

- R₂ et R₅ représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne carbonée en C₁-C₄, saturée ou insaturée ; un radical alkyle en C₁-C₄ substitué par un radical alcoxy en C₁-C₄, acétoxy, amino, carboxyle, carbamoyle, (mono ou dialkyl)(C₁-C₄)carbamoyle, alkoxy(C₁-C₄)carbonyle, monohydroxyalcoxy en C₁-C₆ ou par un groupe
5 polyhydroxyalcoxy en C₂-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle en C₁-C₄, acétyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical polyaminoalkyle en C₂-C₄ ; un radical alkyle en C₂-C₄ substitué par au moins un groupe amino et au moins un groupe hydroxy ; un radical
10 carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (mono ou dialkyl)(C₁-C₄)carbamoyle ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical alkyl (C₁-C₄)carbonyle

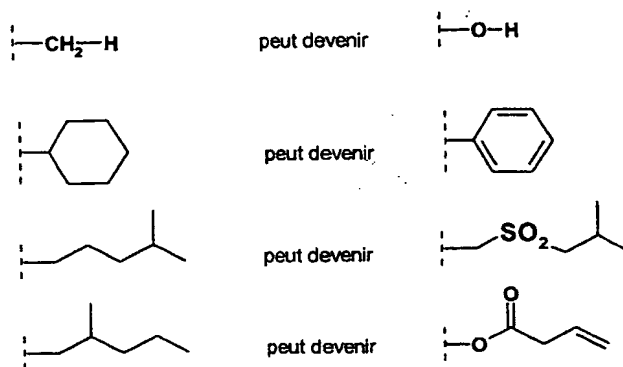
- R₄ et R₅ peuvent aussi représenter indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène

- n est compris entre 0 et 2, étant entendu que lorsque n est égal à 2 alors les
15 radicaux R₁ peuvent être identiques ou différents.

De façon totalement inattendue et surprenante, les dérivés de 1-(4-aminophényl)-pyrrolidine de formule (I) substitués au moins en position 2 et 3 du cycle pyrrolidinique peuvent être utilisés comme précurseurs de colorant d'oxydation, et en outre permettent
20 d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes de fibres kératiniques et qui présentent une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables et sont chimiquement stables.

25 Sauf indication contraire, les radicaux, groupements, ou chaînes carbonées, définis précédemment dans la formule (I) peuvent être linéaires ou ramifiés.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du radical R₁ peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par
30 un groupement SO₂, et/ou que ledit radical R₁ peut contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



Dans la formule (I), le radical R_1 est de préférence choisi parmi un atome de chlore ou de brome, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthylloxy. Selon un mode de réalisation particulier, R_1 est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, 2-hydroxyéthoxy, et préférentiellement un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, n est égal à 0 ou 1. Lorsque n est égal à 1, alors R est de préférence en position 3 du cycle benzénique.

Les radicaux R_2 et R_5 de la formule (I) sont de préférence choisis parmi le radical hydroxyméthyle, le radical aminométhyle, le radical carboxyle, le radical carbamoyle, le radical 2-hydroxyéthylloxyméthyle, le radical 2-hydroxyéthylaminométhyle, et l'hydrogène pour R_5 . Selon un mode de réalisation particulier, le radical R_2 est choisi parmi le radical hydroxyméthyle, carboxyle ou carbamoyle, et le radical R_5 parmi l'hydrogène ou le radical hydroxyméthyl.

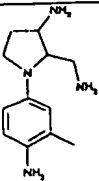
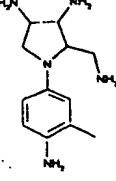
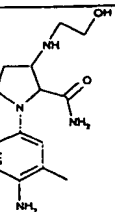
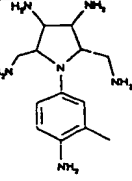
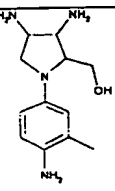
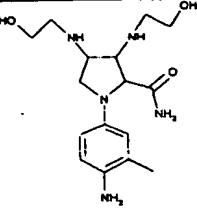
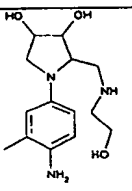
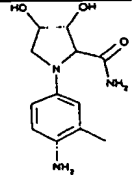
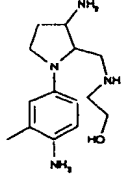
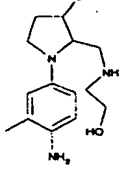
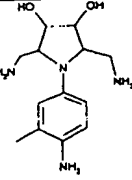
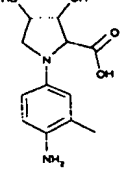
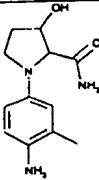
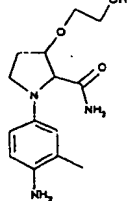
Les radicaux R_3 et R_4 de formule (I) sont de préférence choisis parmi le radical hydroxyle, le radical acétoxy, le radical amino, le radical méthylamino, le radical diméthylamino, le radical 2-hydroxyéthylamino, le radical 2-hydroxyéthylloxy, et l'hydrogène pour R_4 . Parmi ces substituants, R_3 représente de préférence le radical hydroxyle, un radical amino et R_4 un radical hydroxyle, un radical amino ou l'hydrogène.

Dans la formule (I), les carbones asymétriques substitués par les radicaux R_2 et R_3 peuvent être indépendamment l'un de l'autre de configuration (R) et/ou (S).

Parmi les composés de formule (I) utiles pour la présente invention, on peut citer en particulier :

Formule	nomenclature	formule	nomenclature
	1-(4-Amino-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol		1-(4-Amino-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-phenyl)-2,5-bis-hydroxymethyl-pyrrolidine-3,4-diol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ol
	4-Amino-2-aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol
	2-Aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3-ylamine		2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diamine
	1-(4-Amino-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		1-(4-Amino-phenyl)-3,4-bis-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide

	1-(4-Amino-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	2-[[3-Amino-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-2-ylmethyl]-amino]-ethanol		1-(4-Amino-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidin-3-ol
	2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		1-(4-Amino-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethoxy)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidine-3,4-diol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ol
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2,5-bis-hydroxymethyl-pyrrolidine-3,4-diol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol
	4-Amino-2-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ol		4-Amino-5-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ol

	2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ylamine		2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diamine
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diamine
	[3,4-Diamino-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3,4-bis-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	2-[[3-Amino-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-2-ylmethyl]-amino}-ethanol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidin-3-ol
	2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethoxy)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide

et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) conforme à l'invention, sont
 5 de préférence choisis parmi les sels inorganiques ou organiques tels que les

chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates. Les chlorhydrates sont particulièrement préférés.

Les dérivés de paraphénylènediamine à groupement pyrrolidinyle de formule (I), ainsi que
5 leurs procédés de synthèse sont connus, voir notamment la demande de brevet DE 4 241 532 (AGFA).

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de
10 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau
ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés
qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut
15 par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols ou éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

20

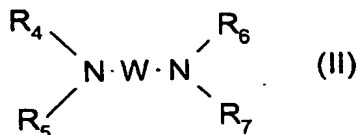
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1
et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore
plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

25 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

30 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

35 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi

que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₄, R₅, R₆ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus du ou des composés de formule (I) définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines différentes des composés de formule (I), les bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la

2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la

30

4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 5 Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques,
- 10 les dérivés indazoliques, les dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, les dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4-triazole, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzothiazole, les dérivés de benzoxazole, les dérivés de 1,3-benzodioxole et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphthol,
- 20 le 2-méthyl-1-naphthol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 6-hydroxybenzomorpholine, la 3,5 diamino 2,6diméthoxy pyridine, le 1-N β hydroxyéthylamine 3,4 méthylènedioxy benzène, le 2,6 bis(β hydroxyéthylamino)toluène, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.
- 30 La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des
- 35 agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par

exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

5 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme
10 appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des compositions de l'invention pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres humaines telles que les
15 cheveux.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

20

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est appliqué séparément, simultanément ou séquentiellement.

25

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une
30 coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la
35 teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases,

les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

10

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

15 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange
25 souhaité, par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Enfin, l'invention a également pour objet le produit coloré résultant de l'oxydation d'au moins un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus en présence d'au moins un
30 agent oxydant, et éventuellement en présence d'au moins un coupleur et/ou d'au moins une base d'oxydation additionnelle.

Ces produits colorés peuvent également se présenter sous la forme de pigments et être utilisés à titre de colorants directs pour la teinture directe de cheveux ou bien encore être
35 incorporés dans les produits cosmétiques tels que par exemple dans des produits de maquillage.

EXAMPLES

Après dissolution de 17,9 g de 1-fluoro-4-nitrobenzene (0,127 mol) et de 20 g de trans-3-hydroxy-L-proline (0,152 mol) dans 150 ml de N-méthyl pyrrolidone (NMP), on ajoute sous atmosphère d'azote 21,04 g de carbonate de potassium (0,152 mol) et on chauffe à 93°C pendant 3h25. On laisse refroidir, puis on coule le milieu réactionnel dans 600 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. On ajoute ensuite goutte à goutte, sous agitation, une solution d'acide chlorhydrique à 10% jusqu'à l'obtention d'une solution à pH=3. Un précipité vert apparaît. Ce dernier est alors filtré, lavé avec 20 ml d'eau puis séché sous pression réduite en présence de P₂O₅. On obtient ainsi 30,8 g (96%) d'acide 3-hydroxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidine-2-carboxylique (1) sous forme d'un solide vert.

2.22 (m, 2H), 3.8 (m, 2H), 4.42 (m, 1H), 4.70 (m, 1H), 5.81 (m, 1H), 6.80 (d, 2H), 8.30 (d, 2H)

Dans un tricol de 250 ml sous atmosphère d'azote, on introduit sous agitation 6,5 g d'acide 3-hydroxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidine-2-carboxylique (1) (25,7 mmol), 4 g de Pd/C à 10% (54% humide), 100 ml d'éthanol, 10 ml d'eau et 70 ml de cyclohexène. Le

milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 12 heures jusqu'à la disparition de l'acide 3-hydroxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidine-2-carboxylique (1) (contrôlée par CCM : NH_4OH : 6 / CH_2Cl_2 47 / MeOH 47). Après refroidissement du milieu, on ajoute une solution aqueuse contenant 7,5 ml d'acide chlorhydrique et 10 ml d'eau. Après filtration du milieu réactionnel et ajout de 100 ml d'isopropanol, le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol et à l'éther éthylique, puis séché sous pression réduite en présence de potasse. On obtient ainsi 5,4 g (71%) de dichlorhydrate d'acide 1-(4-amino-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylique (2) sous forme d'un solide beige foncé.

▪ **1 H-RMN (DMSO d_6 , 500 MHz)**

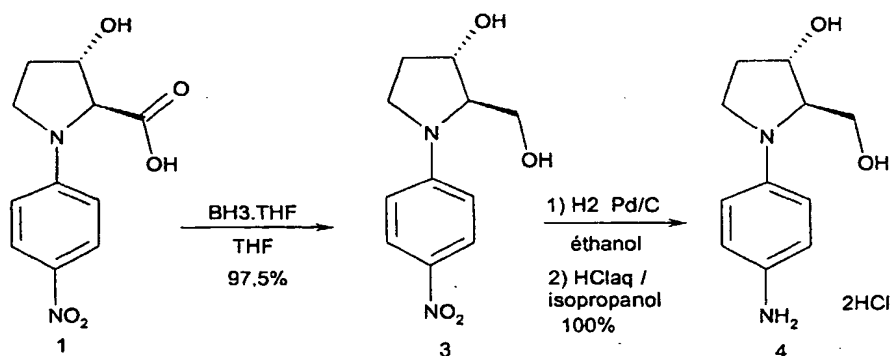
2.08-2.27 (m, 2H), 3.50-3.63 (m, 2H), 4.23 (s, 1H), 4.69 (s, 1H), 6.70 (d, 2H), 7.28 (d, 2H)

▪ Spectre de masse : spectre en accord avec la structure

▪ Analyse élémentaire (PM = 295.164 ; $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl}$)

	% C	% H	% N	% O	% Cl
Théorie	51.04	5.84	10.83	18.55	13.7
Trouvé	48.63	5.31	10.00	18.06	15.61

EXEMPLE 2 : Synthèse dichlorhydrate de 1-(4-Amino-phenyl)-2-hydroxyméthyl-pyrrolidin-3-ol (4)



- Synthèse du 2-hydroxyméthyl-1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ol 3 :

A une solution hétérogène contenant 10 g d'acide 3-hydroxy-1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidine-2-carboxylique (1) (39,6 mmol) et 75 ml de THF, on ajoute sous atmosphère d'azote goutte à goutte 118,8 ml d'une solution 1M de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ dans le THF (118,8 mmol) et on agite le milieu réactionnel à température ambiante pendant 16 heures (le milieu devient homogène au bout de 9 heures). On ajoute ensuite lentement 300 ml de méthanol puis on

évapore le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'une solide jaune. On met en suspension le solide résultant dans une solution aqueuse contenant 15% massique de chlorure de sodium puis on filtre et lave le solide avec une solution de chlorure de sodium à 10%. Le solide est ensuite chauffé sous vide en présence de P_2O_5 . On obtient ainsi 9,2 g (97,5%) de 2-hydroxyméthyl-1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ol (3) sous forme d'un solide orange.

▪ **1 H-RMN (DMSO d6, 200 MHz)**

1.76-1.85 (m, 1H), 2.06-2.13 (m, 1H), 3.12-3.20 (m, 1H), 3.33-3.45 (m, 2H), 3.59-3.64 (m, 1H), 4.21-4.24 (m, 1H), 4.89-4.97 (m, 2H), 6.60 (d, 2H), 7.98 (d, 2H)

- synthèse du dichlorhydrate de 1-(4-Amino-phényl)-2-hydroxyméthyl-pyrrolidin-3-ol (4):

Dans un réacteur à hydrogèner en inox, on dissout partiellement 16 g de 2-hydroxyméthyl-1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-ol 3 (67,1 mmol) dans 200 ml de méthanol. On ajoute 4 g de Pd/C à 5 % (50% humide), on ferme le réacteur et le purge à l'azote 3 fois sous agitation (1800 tour/min). On introduit ensuite l'hydrogène sous une pression de 5-6 bars à température ambiante. La température monte jusqu'à 35°C puis, au bout d'1h15 redescend à 27°C. Le réacteur est alors purgé à l'azote et le milieu réactionnel est filtré sous atmosphère d'azote et le filtrat est récupéré immédiatement dans une solution contenant 20 ml d'acide chlorhydrique à 37% et 180 ml d'isopropanol. Le filtrat est ensuite concentré jusqu'à l'obtention d'un précipité. Le solide est filtré, lavé à l'isopropanol puis à l'éther éthylique et séché sous vide en présence de potasse. On obtient ainsi 15,65 g (83%) de dichlorhydrate de 1-(4-Amino-phényl)-2-hydroxyméthyl-pyrrolidin-3-ol, (4), sous forme d'un solide blanc.

▪ **1 H-RMN (DMSO d6, 500 MHz)**

2.21-2.26 (m, 1H), 2.40-2.43 (m, 1H), 3.70-3.90 (m, 5H), 4.54-4.56 (m, 1H), 7.44 (m, 2H), 7.53 (m, 2H)

▪ Spectre de masse : spectre en accord avec la structure

▪ Analyse élémentaire (PM = 281.181 ; $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot 2HCl$)

	% C	% H	% N	% O	% Cl
Théorie	46.99	6.45	9.96	11.38	25.22
Trouvé	45.74	6.34	9.02	11.59	25.91

EXEMPLE 3 : Compositions tinctoriales

On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes :

Exemples	1	2
dichlorhydrate de 1-(4-Amino-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol	$6 \cdot 10^{-3}$ mol	
chlorhydrate d'acide 1-(4-Amino-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylique		$6 \cdot 10^{-3}$ mol
1-béta-hydroxyéthoxy-2,4-diamino-benzène, 2HCl	$6 \cdot 10^{-3}$ mol	$6 \cdot 10^{-3}$ mol
Support de teinture commun	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun :

	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,0	g
5	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de matières actives (M.A.)	5,69	g M.A.
	- Acide oléique	3,0	g
	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO	7,0	g
10	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A.	3,0	g M.A.
	- Alcool oléique	5,0	g
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12,0	g
	- Propylèneglycol	3,5	g
15	- Alcool éthylique	7,0	g
	- Dipropylèneglycol	0,5	g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0	g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455	g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8	g
20	- Antioxydant, séquestrant	q.s.	
	- Parfum, conservateur	q.s.	
	- Ammoniaque à 20 % de NH_3	10,0	g

25 Au moment de l'emploi, on mélange chaque composition tinctoriale avec une quantité égale d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) et présentant un pH d'environ 3.

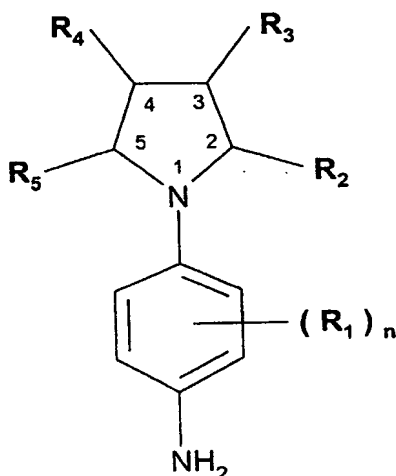
30 Chaque mélange obtenu présente un pH d'environ 9,5 et est appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux sont ensuite rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

Les mèches de cheveux ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau ci-dessous :

EXEMPLE	NUANCE SUR CHEVEUX NATURELS
Ex.1	Cendré bleu mat
Ex.2	bleu très légèrement mat cendré

REVENDECATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture,
- 5 - au moins une base d'oxydation choisie parmi les composés de formule (I) suivante, et/ou leurs sels d'addition avec un acide



10 dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'halogène ; une chaîne carbonée en C₁-C₇, saturée ou pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, linéaire ou ramifiée pouvant être sous forme de cycle ayant de 3 à 6 chaînons, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre, par un groupe SO₂ ou par un atome d'halogène, le radical R₁ ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- R₃ et R₄ représentent, indépendamment l'un de l'autre un radical hydroxy ; un radical amino ; une chaîne carbonée en C₁-C₄ saturée ou insaturée ; un radical -OR₆ dans lequel R₆ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂ ; un radical -NR₇R₈ dans lequel R₇ et R₈ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alkyle en C₁-C₄ substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, amino ou aminoalkyle en C₁-C₂.
- R₂ et R₅ représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne carbonée en C₁-C₄, saturée ou insaturée ; un radical alkyle en C₁-C₄ substitué par un radical alcoxy

en C₁-C₄, acétoxy, amino, carboxyle, carbamoyle, (mono ou dialkyl)(C₁-C₄)carbamoyle, alkoxy(C₁-C₄)carbonyle, monohydroxyalcoxy en C₁-C₆ ou par polyhydroxyalcoxy en C₂-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ dont l'amine est mono ou disubstituée par un radical alkyle en C₁-C₄, acétyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical polyaminoalkyle en C₂-C₄ ; un radical alkyle en C₂-C₄ substitué par au moins un groupe amino et au moins un groupe hydroxy ; un radical carboxyle ; un radical carbamoyle ; un radical (mono ou dialkyl)(C₁-C₄)carbamoyle ; un radical alkoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical alkyl (C₁-C₄)carbonyle,

10 - R₄ et R₅ peuvent aussi représenter indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène

- n est compris entre 0 et 2, étant entendu que lorsque n est égal à 2 alors les radicaux R₁ peuvent être identiques ou différents

15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le radical R₁ de la formule (I) est choisi de parmi un atome de chlore ou de brome, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle, méthoxyméthyle, hydroxyméthyle, 1-carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxyloxy.

() 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les radicaux R₂ et R₅ sont choisis parmi le radical hydroxyméthyle, le radical aminométhyle, le radical carboxyle, le radical carbamoyle, le radical 2-hydroxyéthoxyloxy, le radical 2-hydroxyéthylaminométhyle, et l'hydrogène pour R₅.

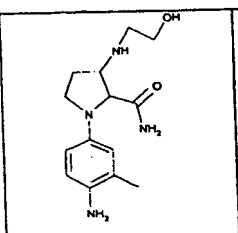
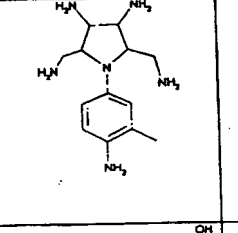
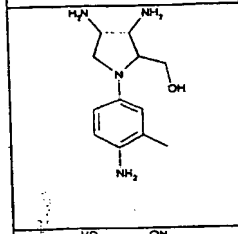
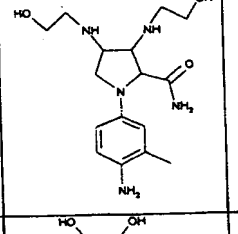
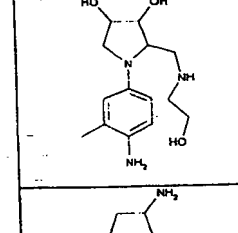
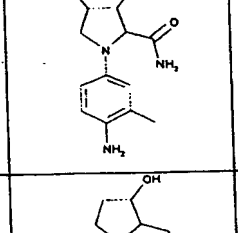
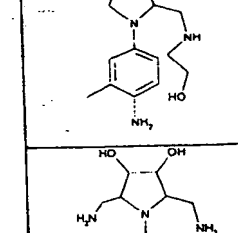
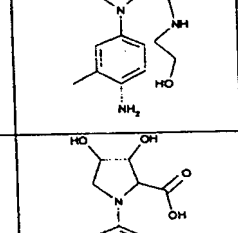
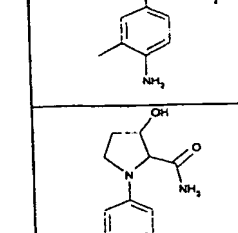
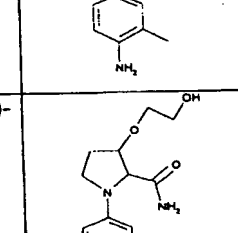
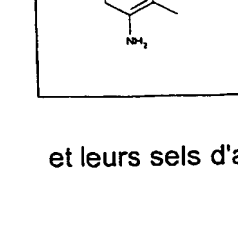
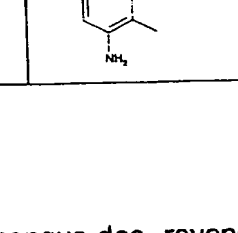
4. Composition selon la revendication 1, 2 ou 3, dans laquelle R₃ et R₄ sont choisis parmi le radical hydroxyle, le radical acétoxy, le radical amino, le radical méthylamino, le radical diméthylamino, le radical 2-hydroxyéthylamino, le radical 2-hydroxyéthoxyloxy, et l'hydrogène pour R₄

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle n est 0 ou 1.

35 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par :

Formule	nomenclature	formule	nomenclature
	1-(4-Amino-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol		1-(4-Amino-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-phenyl)-2,5-bis-hydroxymethyl-pyrrolidine-3,4-diol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ol
	4-Amino-2-aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol
	2-Aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-3-ylamine		2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diamine
	1-(4-Amino-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		1-(4-Amino-phenyl)-3,4-bis-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	1-(4-Amino-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide

	2-([3-Amino-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidin-2-ylmethyl]-amino)-ethanol		1-(4-Amino-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidin-3-ol
	2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		1-(4-Amino-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethoxy)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidin-3-ol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-hydroxymethyl-pyrrolidine-3,4-diol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ol
	-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2,5-bis-hydroxymethyl-pyrrolidine-3,4-diol		2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol
	4-Amino-2-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ol		4-Amino-5-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ol
	2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-3-ylamine		2-Aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diamine

	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diamine
	[3,4-Diamino-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-2-yl]-methanol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3,4-bis-(2-hydroxy-ethylamino)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide
	2-[[3-Amino-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidin-2-ylmethyl]-amino}-ethanol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-2-[(2-hydroxy-ethylamino)-methyl]-pyrrolidin-3-ol
	2,5-Bis-aminomethyl-1-(4-amino-3-methyl-phenyl)-pyrrolidine-3,4-diol		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3,4-dihydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid
	1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-hydroxy-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide		1-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-3-(2-hydroxy-ethoxy)-pyrrolidine-2-carboxylic acid amide

et leurs sels d'addition avec un acide.

5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient, en plus du ou des composés de formule (I), au moins une base

d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines différentes des composés de formule (I), les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les sels d'addition avec un acide du composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25

14. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres humaines telles que les cheveux.

15. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, et un agent oxydant, l'agent oxydant étant ajouté au moment de l'emploi à la composition ou appliqué sur les fibres séparément, simultanément ou séquentiellement.

35

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes d'oxydo réduction.

17. Dispositif à plusieurs compartiments comprenant un premier compartiment renfermant une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 et un second compartiment renfermant une composition oxydante.

5

18. Produit coloré susceptible d'être obtenu par réaction de la composition telle que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 avec un agent oxydant.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2817472

N° d'enregistrement
nationalFA 599100
FR 0015842

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 876 464 A (MU-ILL LIM ET AL.) 2 mars 1999 (1999-03-02) * revendications 1-8 *	1	A61K7/13
A,D	US 5 993 491 A (MU-ILL LIM ET AL.) 30 novembre 1999 (1999-11-30) * revendications 1-25 *	1	
A,D	US 5 851 237 A (J. ANDERSON ET AL.) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * revendications 1-30 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 juillet 2001		Glikman, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

THIS PAGE BLANK (USPTO)